

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-006677

(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-114799

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 17.04.2000

(72)Inventor : SHIMAMURA HARUNARI
NITTA YOSHIKI

(30)Priority

Priority number : 11112074

Priority date : 20.04.1999

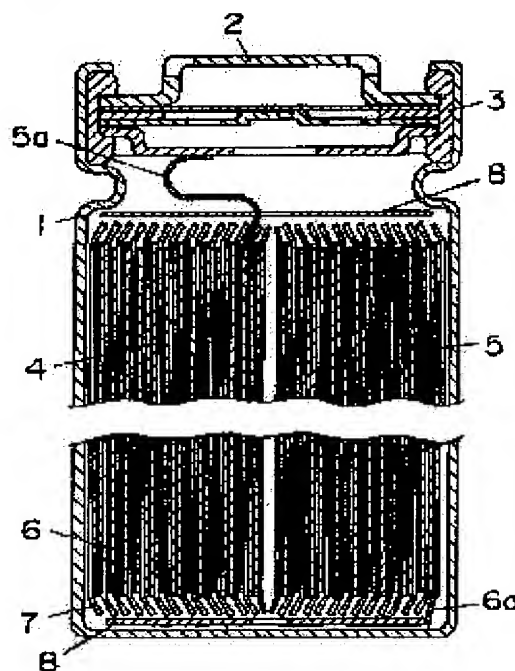
Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode material having excellent charge/ discharge cycle characteristics by using a material for a negative electrode, the material being a composite particle covering a part or the entire surface of a nuclear particle composed of a solid phase containing at least, one kind of silicon and zinc as a constituting element with a specific compound.

SOLUTION: Positive and negative electrode plates 5 and 6 are produced by coating a mix layer containing a conductive agent and a binder in a positive electrode active material or negative electrode material on the surface of a collector. The negative electrode material is a composite particle covering a part or the entire surface of a nuclear particle composed of a solid phase containing at least one kind of a silicon and zinc as a constituting element with a material of a solid solution or intermetallic compound of either the silicon or zinc as the constituting element of the solid phase and, except the constituting element, one kind of element selected from a group of Group II elements, transition elements, Group XII elements, Group XIII element and Group XIV except a carbon.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-6677
(P2001-6677A)

(43)公開日 平成13年 1 月12日 (2001. 1. 12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
4/02		4/02	D
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

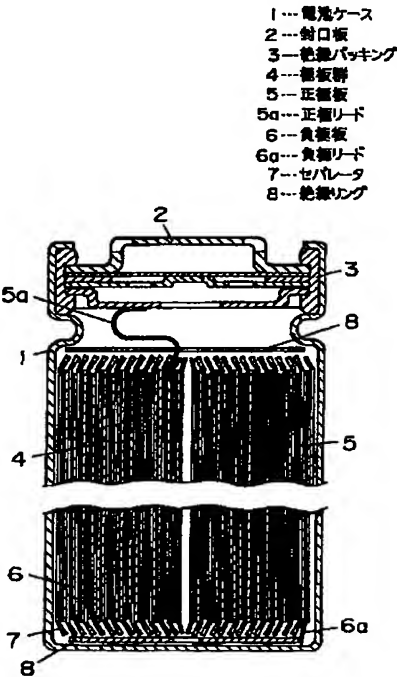
(21)出願番号	特願2000-114799(P2000-114799)	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成12年 4 月17日 (2000. 4. 17)	(72)発明者	島村 治成 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平11-112074	(72)発明者	新田 芳明 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(32)優先日	平成11年 4 月20日 (1999. 4. 20)	(74)代理人	100097445 弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)	Fターム(参考)	5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL01 AL11 AM00 AM03 AM04 AM05 AM07 AM12 AM16 BJ02

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 従来の炭素材料を負極材料とした電池よりも高容量で、かつサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 負極材料に、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相Bによって被覆した複合粒子で、前記固相Aはケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、前記固相Bは固相Aの構成元素であるケイ素、亜鉛のいずれかと、前記構成元素を除いて、周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物である材料を用い、前記負極材料に吸蔵されたリチウムの核磁気共鳴シグナルを塩化リチウム基準に対して-10～40ppmの範囲に有し、かつ-10～40ppmの範囲には必ずシグナルを一つ有することを特徴とする非水電解質二次電池とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非水電解質、セパレータ、およびリチウムの吸蔵・放出が可能な正極と負極を備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、固相 A からなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相 B によって被覆した複合粒子で、前記固相 A はケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、前記固相 B は固相 A の構成元素であるケイ素、亜鉛のいずれかと、前記構成元素を除いて、周期表の 2 族元素、遷移元素、12 族、13 族元素、ならびに炭素を除く 14 族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物である材料を用い、前記負極材料に吸蔵されたリチウムの核磁気共鳴シグナルを塩化リチウム基準に対して $-10 \sim 40 \text{ ppm}$ の範囲に有し、かつ $-10 \sim 4 \text{ ppm}$ の範囲には必ずシグナルを一つ有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 負極材料に吸蔵されたリチウムの核磁気共鳴シグナルを塩化リチウム基準に対して $-10 \sim 4 \text{ ppm}$ の範囲と $10 \sim 20 \text{ ppm}$ の範囲に有し、 $-10 \sim 4 \text{ ppm}$ の範囲に有するシグナルが、 $10 \sim 20 \text{ ppm}$ の範囲に有するシグナルの $1 \sim 10$ 倍の強度であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解質二次電池の負極材料の改良により充放電容量および充放電サイクル寿命などの電気化学特性が改善された、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、モーターを動力源とする自動二輪車、電気自動車、ハイブリット電気自動車等に用いられる非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、移動体通信機器、携帯電子機器の主電源として利用されているリチウム二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度である特長を有している。負極材料としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池は、エネルギー密度は高いが、充電時に負極にデンドライトが析出し、充放電を繰り返すことによりセパレータを突き破って正極側に達し、内部短絡を起こす恐れがあった。また、析出したデンドライトは比表面積が大きいため反応活性度が高く、その表面で電解液中の溶媒と反応して電子伝導性に欠いた固体電解質的な界面皮膜を形成する。そのため電池の内部抵抗が高くなったり、電子伝導のネットワークから孤立した粒子が存在するようになり、これらが充放電効率を低下させる要因となっている。これらの理由で負極材料としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池は、低い信頼性、および短いサイクル寿命に問題があった。

【0003】 現在、リチウム金属に替わる負極材料として、リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を使用

し実用化に至っている。通常、炭素材料負極には金属リチウムは析出しないため、デンドライトによる内部短絡の問題はない。しかし、炭素材料の一つである黒鉛の理論容量は 372 mAh/g であり、Li 金属単体の理論容量の 10 分の 1 程度と少ない。

【0004】 他の負極材料として、リチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料が知られている。例えば、ケイ素 (Si)、亜鉛 (Zn) のリチウムを最も含む化合物の組成式は、それぞれ Li_{12}Si 、 LiZn であり、この範囲では金属リチウムは通常析出しないため、デンドライトによる内部短絡の問題はない。そして、これら化合物と各単体材料との間の電気化学容量は、それぞれ 4199 mAh/g 、 410 mAh/g であり、いずれも黒鉛の理論容量よりも大きい。

【0005】 またリチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料の他に化合物負極材料として、特開平 7-240201 号公報には遷移元素からなる非鉄金属の珪化物が、特開平 9-63651 号公報には 4B 族元素及び P、Sb の少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造が CaF_2 型、 ZnS 型、 AlLiSi 型のいずれかからなる負極材料などが提案されている。また、特開平 10-208741 号公報に負極材料に吸蔵されたリチウムの核磁気共鳴シグナルの範囲の提案がされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のような炭素材料よりも高容量の負極材料には、それぞれ以下に示すような課題がある。

【0007】 リチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料の負極材料は共通して、炭素負極材料にくらべて充放電サイクル特性が悪い。その理由は定かでないが以下のように考えている。

【0008】 例えばケイ素は、その結晶学的な単位格子 (立方晶、空間群 $\text{Fd}-3\text{m}$) に 8 個のケイ素原子を含んでいる。格子定数 $a = 0.3569 \text{ nm}$ から換算して、単位格子体積は 0.0459 nm^3 であり、ケイ素原子 1 個の占める体積は $5.74 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ である。ケイ素-リチウム二元系の相図から判断して、室温におけるリチウムとの電気化学的な化合物形成では、その反応の初期にケイ素と化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ との 2 相が共存しているものと考えられる。 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ の結晶学的な単位格子 (斜方晶、空間群 Pnma) には 56 個のケイ素原子が含まれている。その格子定数 $a = 0.8610 \text{ nm}$ 、 $b = 1.9737 \text{ nm}$ 、 $c = 1.4341 \text{ nm}$ から換算して、単位格子体積は 2.4372 nm^3 であり、ケイ素原子 1 個あたりの体積 (単位格子体積を単位格子中のケイ素原子数で除した値) は $43.5 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ である。この値からすると、ケイ素から化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ になるにあたって、材料の体積が 2.19

倍に膨張することになる。ケイ素と化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ との2相共存状態での反応はケイ素が部分的に化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ に変化するためにこれらの体積差が大きく、材料に大きな歪みが生じ、亀裂を生じやすく、微細な粒子になりやすいことが考えられる。更に電気化学的なリチウムとの化合物形成反応が進行すると、最終的に最もリチウムを多く含む化合物 $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$ を生じる。 $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$ の結晶学的な単位格子（立方晶、空間群 $F23$ ）には80個のケイ素原子が含まれている。その格子定数 $a=1.8750\text{nm}$ から換算して、単位格子体積は 6.5918nm^3 であり、ケイ素原子1個あたりの体積（単位格子体積を単位格子中のケイ素原子数で除いた値）は $82.4\times 10^{-3}\text{nm}^3$ である。この値は単体ケイ素の4.14倍であり、材料は大きく膨張している。負極材料としての放電反応では、化合物からリチウムが減少してゆく反応が起こり、材料は収縮する。このように充電時と放電時の体積差が大きいため、材料に大きな歪みが生じ、亀裂が発生して粒子が微細化するものと考えられる。さらにこの微細化した粒子間に空間が生じ、電子伝導ネットワークが分断され、電気化学的な反応に関与できない部分が増加し、充放電容量が低下するものと考えられる。

【0009】また、亜鉛は結晶学的な単位格子（六方晶、空間群 $P6_3/\text{mmc}$ ）に2個の亜鉛原子を含んでいる。格子定数 $a=0.2665\text{nm}$ 、 $c=0.4947\text{nm}$ から換算して、単位格子体積は 0.030428nm^3 であり、亜鉛原子1個の占める体積は $15.2\times 10^{-3}\text{nm}^3$ である。亜鉛-リチウム二元系の相図から判断すると、いくつかの化合物を経て、最終的に最もリチウムを多く含む化合物 LiZn を生じる。 LiZn の結晶学的な単位格子（立方晶、空間群 $Fd-3m$ ）には8個の亜鉛原子が含まれている。その格子定数 $a=0.6209\text{nm}$ から換算して、単位格子体積は 0.2394nm^3 であり、亜鉛原子1個あたりの体積（単位格子体積を単位格子中の亜鉛原子数で除いた値）は $29.9\times 10^{-3}\text{nm}^3$ である。この値は単体亜鉛の1.97倍であり、材料は膨張する。

【0010】このようにスズも亜鉛もケイ素と同様に充放電反応による負極材料の体積変化が大きく、また体積差の大きな2つの相が共存する状態の変化を繰り返すことにより、材料に亀裂を生じ、粒子が微細化するものと考えられる。微細化した材料は、粒子間に空間が生じ、電子伝導ネットワークが分断され、電気化学的な反応に関与できない部分が増加し、充放電容量が低下するものと考えられる。

【0011】すなわちリチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料の負極材料に共通した大きな体積変化と、これによる組織変化が、炭素負極材料にくらべて充放電サイクル特性が悪い理由であると推察している。

【0012】一方、上述の単体材料と異なり、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物や4B族元素及びP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造が CaF_2 型、ZnS型、 AlLiSi 型のいずれかからなる負極材料などは、サイクル寿命特性の改善された負極材料としてそれぞれ特開平7-240201号公報、特開平9-63651号公報に提案されている。

【0013】特開平7-240201号公報に示された遷移元素からなる非鉄金属の珪化物負極材料を用いた電池は実施例と比較例に示された1サイクル目、50サイクル目、100サイクル目の電池容量から、リチウム金属負極材料と比較して充放電サイクル特性は改善されているが、天然黒鉛負極材料と比較して電池容量は最大でも12%程度しか増加していない。よって、その明細書には明言されていないが、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物負極材料は黒鉛負極材料に比べて大幅な容量増加は実施されていないと思われる。

【0014】また、特開平9-63651号公報に示された材料は、その実施例と比較例に Li-Pb 合金負極材料よりも充放電サイクル特性が改善されており、かつ黒鉛負極材料よりも高容量であることが示されている。しかし、10~20サイクルまでの充放電サイクルで放電容量の減少が著しく、最も良好と思われる Mg_2Sn においても約20サイクル後には初期容量の70%程度に減少している。

【0015】また、特開平10-208741号公報に示された材料は、種々合金材料に吸蔵されたリチウムの核磁気共鳴シグナルが5~40ppmの範囲に生じ、高エネルギー密度でサイクル寿命の優れた材料を提案している。しかし、サイクル寿命に於いて、正極に LiCoO_2 を用いた場合でも372サイクルで、容量が最大容量の70%まで低下してしまう。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明は、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相Bによって被覆した複合粒子で、前記固相Aはケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、前記固相Bは固相Aの構成元素であるケイ素、亜鉛のいずれかと、前記構成元素を除いて、周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体または金属間化合物である材料を用いることで固相Aにより高容量、かつ固相Bが固相Aの充放電で起きる膨張・収縮を抑える役割を担うことで充放電サイクル特性の優れた負極材料を提供し、更に、負極材料に吸蔵されたリチウムの核磁気共鳴シグナルが塩化リチウム基準に対して-10~40ppmの範囲に生じ、かつ-10~4ppmにメインシグナルをもつこと、または-10~0ppmのメインシグナルが、10~20ppmに現れるシグナルの1~10倍の強度であることを特徴とすることで従来の課題

を解決することを目的としている。

【0017】本発明の負極材料で固相Aは高容量のケイ素、亜鉛の少なくともいずれかを構成元素として含むことから主として充放電容量の高容量化に寄与しているものと考えられる。また固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を被覆している固相Bは充放電サイクル特性の改善に寄与しており、固相Bに含有されるリチウム量は、通常、金属、固溶体、金属間化合物、それぞれ単独の場合より少ない。

【0018】そして、この材料とリチウムが反応すると、リチウムは共有結合的またはイオンの存在する。共有結合的に存在するリチウムは ^7Li 核磁気共鳴シグナルで10~20ppm範囲に現れ、その存在サイトを“Xサイト”とする。またイオンの存在するリチウムは、 ^7Li 核磁気共鳴シグナルで-10~40ppm範囲に現れ、その存在サイトを“Yサイト”とする。

【0019】Yサイトは、一部不可逆要因に関係するシグナルを含む。これは一般にカーボン系においてみられるがわずかである。

【0020】このように可逆なリチウムサイトX、Yの存在量が多ければ、高容量で優れたサイクル特性を得ることができる。つまり充電状態において ^7Li 核磁気共鳴シグナルが、-10~40ppmの範囲に現れ、かつ-10~4ppmにも現れることで、Xサイト、Yサイト両方が存在することで高容量、優れたサイクル特性を実現できる。

【0021】さらに、Yサイトの存在を示す-10~4ppmに現れるシグナルが、Xサイトの存在を示す10~20ppmに現れるシグナルの1~10倍の強度であればより高容量化される。

【0022】このように本特許は、本負極材料に吸蔵されたリチウムの存在状態を、イオンの場合と共有結合的な場合の存在比率を、 ^7Li 核磁気共鳴シグナルで限定することにより、高容量でかつサイクル特性に優れた材料を提供するものである。

【0023】よって高容量で優れたサイクル特性を示すために、充電状態において ^7Li 核磁気共鳴シグナルは、イオンの状態と共有結合状態が混在していることを示す-10~40ppmの範囲に現れ、かつ高容量をもたらすイオンの状態のリチウムが存在することを示す-10~4ppmにシグナルが現れることがよい。さらにイオンのリチウム状態を示す-10~4ppmに生じるシグナルが、共有結合的なリチウム状態を示す10~20ppmに現れるシグナルの1~10倍の強度であれば、より高容量化される。

【0024】本発明に用いられる正極及び負極は、リチウムイオンを電気化学的かつ可逆的に挿入・放出できる正極活物質や負極材料に導電剤、結着剤等を含む合剤層を集電体の表面に塗着して作製されたものである。

【0025】本発明で用いられる負極材料は、固相Aか

らなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相Bによって被覆した複合粒子で、前記固相Aはケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、前記固相Bは固相Aの構成元素であるケイ素、亜鉛のいずれかと、前記構成元素を除いて、周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物である材料（以下、“複合粒子”と呼ぶ）である。

【0026】本発明に用いられる複合粒子の製造方法の一つとしては、複合粒子を構成する各元素の仕込み組成分の熔融物を、乾式噴霧法、湿式噴霧法、ロール急冷法及び回転電極法などで急冷、凝固させ、その凝固物を、仕込み組成から決まる固溶体または金属間化合物の固相線温度より低い温度で熱処理するという方法がある。

（要変更）熔融物の急冷凝固により、核粒子として固相A粒子、そしてその固相A粒子の周囲の全面または一部を被覆する固相Bを析出させ、その後の熱処理により、各固相A、Bの均一性を高めることを目的にしているが熱処理をしない場合でも、請求項1記載の複合粒子を得ることができる。また上記冷却方法以外の方法においても十分に冷却可能な方法であれば用いることができる。

【0027】その他の製造方法としては、固相Aの粉末の表面に、固相Bを形成するのに必要な固相Aに含まれる元素以外の元素からなる付着層を形成させ、それを、仕込み組成から決まる固溶体または金属間化合物の固相線温度より低い温度で熱処理するという方法がある。この熱処理により、固相A中の成分元素が付着層に拡散して、被覆層として固相Bが形成される。この付着層の形成方法としては、メッキ法またはメカニカルアロイング法などによって行うことができる。メカニカルアロイング法においては熱処理を必要としなくても良い。その他、付着層を形成可能な方法であれば用いることができる。

【0028】本発明に用いられる負極用導電剤は、電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅、ニッケル等の金属粉末類およびポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラック、炭素繊維が特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、負極材料に対して1~50重量%が好ましく、特に1~30重量%が好ましい。また本発明の負極材料はそれ自身電子伝導性を有するため、導電材を添加しなくても電池として機能させることは可能である。

【0029】本発明に用いられる負極用結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明において好ましい結着剤は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体または前記材料の（Na⁺）イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の（Na⁺）イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の（Na⁺）イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の（Na⁺）イオン架橋体を挙げる事ができ、これらの材料を単独又は混合物として用いることができる。またこれらの材料の中でより好ましい材料は、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、エチレン-アクリル酸共重合体または前記材料の（Na⁺）イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の（Na⁺）イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の（Na⁺）イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の（Na⁺）イオン架橋体である。

【0030】本発明に用いられる負極用集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケルあるいはチタンを処理させたものなどが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1～500μmのものが用いられる。

【0031】本発明に用いられる正極材料には、リチウム含有または非含有の化合物を用いることができる。例

例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_{1-y}Ni_yO_2$ 、 $Li_xCo_{1-y}Mn_yO_2$ 、 $Li_xNi_{1-y}Mn_yO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$ （ $M=Na, Mg, Sc, Y, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Pb, Sb, B$ のうち少なくとも一種）、（ここで $x=0\sim1.2$ 、 $y=0\sim0.9$ 、 $z=2.0\sim2.3$ ）があげられる。ここで、上記の x 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。ただし、遷移金属カルコゲン化合物、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、シェブレル相化合物等の他の正極材料を用いることも可能である。また、複数の異なった正極材料を混合して用いることも可能である。正極活物質粒子の平均粒径は、特に限定はされないが、1～30μmであることが好ましい。

【0032】本発明で使用される正極用導電剤は、用いる正極材料の充放電電位において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラックが特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、正極材料に対して1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2～15重量%が特に好ましい。

【0033】本発明に用いられる正極用結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明に於いて好ましい結着剤は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニ

リデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体または前記材料の (Na^+) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の (Na^+) イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の (Na^+) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の (Na^+) イオン架橋体を挙げる事ができ、これらの材料を単独又は混合物として用いることができる。またこれらの材料の中でより好ましい材料はポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) である。

【0034】本発明に用いられる正極用集電体としては、用いる正極材料の充放電電位において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボンあるいはチタンを処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500 μm のものが用いられる。

【0035】電極合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン伝導体、圧力増強剤及びその他の各種添加剤を用いることができる。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、電極合剤に対して0~30重量%が好ましい。

【0036】本発明における負極板と正極板の構成は、少なくとも正極合剤面の対向面に負極合剤面が存在していることが好ましい。

【0037】本発明に用いられる非水電解質は、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC)、ビニレンカーボネート (VC) などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジプロピルカーボネート

(DPC) などの鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン

等の γ -ラクトン類、1, 2-ジメトキシエタン (DME)、1, 2-ジエトキシエタン (DEE)、エトキシメトキシエタン (EME) 等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、などの非プロトン性有機溶媒を挙げる事ができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。なかでも環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合系または環状カーボネートと鎖状カーボネート及び脂肪族カルボン酸エステルとの混合系が好ましい。

【0038】これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{C}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類等を挙げる事ができ、これらを使用する電解液等に単独又は二種以上を組み合わせ使用することができるが、特に LiPF_6 を含ませることがより好ましい。

【0039】本発明における特に好ましい非水電解質は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを少なくとも含み、支持塩として LiPF_6 を含む電解液である。これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極材料や負極材料の量や電池のサイズによって必要量を用いることができる。支持電解質の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、0.2~2mol/l が好ましい。特に、0.5~1.5mol/l とすることがより好ましい。

【0040】また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質では、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリ

フッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなど
やこれらの誘導体、混合物、複合体などのポリマー材料
が有効である。

【0041】さらに、放電や充放電特性を改良する目的
で、他の化合物を電解質に添加することも有効である。
例えば、トリエチルフォスファイト、トリエタノールア
ミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライ
ム、ピリジン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼ
ン誘導体、クラウンエーテル類、第四級アンモニウム
塩、エチレングリコールジアルキルエーテル等を挙げる
ことができる。

【0042】本発明に用いられるセパレータとしては、
大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、
絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、一定温度以
上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好まし
い。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエ
チレンなどの単独又は組み合わせたオレフィン系ポリマ
ーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織
布または織布が用いられる。セパレータの孔径は、電極
シートより脱離した正負極材料、結着剤、導電剤が透過
しない範囲であることが望ましく、例えば、 $0.01 \sim$
 $1 \mu\text{m}$ であるものが望ましい。セパレータの厚みは、一
般的には、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ が用いられる。また、空孔
率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定
されるが、一般的には $30 \sim 80\%$ であることが望まし
い。

【0043】また、ポリマー材料に、溶媒とその溶媒に
溶解するリチウム塩とから構成される有機電解液を吸収
保持させたものを正極合剤、負極合剤に含ませ、さらに
有機電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性のセ
パレータを正極、負極と一体化した電池を構成すること
も可能である。このポリマー材料としては、有機電解液
を吸収保持できるものであればよいが、特にフッ化ビニ*

*リデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体が好まし
い。電池の形状はコイン型、ボタン型、シート型、積層
型、円筒型、扁平型、角型、電気自動車等に用いる大型
のものなどいずれにも適用できる。

【0044】また、本発明の非水電解質二次電池は、携
帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、
自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に
用いることができるが、特にこれらに限定されるわけでは
ない。

【0045】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説
明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定される
ものではない。

【0046】負極材料の製造方法

(表1)に本実施例で用いた負極材料(材料H~材料
S)の固相Aと固相Bの成分(単体元素、金属間化合物
、固溶体)、仕込み時の元素比率、熔融温度、および
固相線温度を示す。本実施例で以下に具体的な製造方法
を示す。

【0047】負極材料を構成する各元素の粉体またはブ
ロックを、(表1)に示す仕込み比率で溶解槽に投入
し、(表1)に示す熔融温度で溶解し、その熔融物をロ
ール急冷法で急冷、凝固させ、凝固物を得た。続いて、
その凝固物を(表1)に示す仕込み組成から決まる固溶
体または金属間化合物の固相線温度より $10^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$
程度低い温度で不活性雰囲気下で20時間熱処理を行っ
た。この熱処理品をボールミルで粉碎し、篩で分級する
ことにより $45 \mu\text{m}$ 以下の粒子にした材料H~材料Sを
得た。これらの材料は電子顕微鏡観察結果から固相A粒
子の周囲の全面または一部が固相Bによって被覆してい
ることが確認できた。

【0048】

【表1】

負極材料	固相A	固相B	熔融温度/ $^\circ\text{C}$	固相線温度/ $^\circ\text{C}$	仕込み比率/原子%
材料H	Si	Mg_2Si	1415	946	Si : Mg = 70 : 30
材料I	Si	CoSi_2	1495	1259	Si : Co = 85 : 15
材料J	Si	NiSi_2	1415	993	Si : Ni = 69 : 31
材料K	Si	Si, Zn 固溶体	1415	420	Si : Zn = 50 : 50
材料L	Si	Si, Al 固溶体	1415	577	Si : Al = 40 : 60
材料M	Si	Si, Sn 固溶体	1415	232	Si : Sn = 50 : 50
材料N	Zn	$\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	650	364	Zn : Mg = 92.2 : 7.8
材料O	Zn	Cu, Zn 固溶体	1085	425	Zn : Cu = 97 : 3
材料P	Zn	VZn_{16}	700	420	Zn : V = 94 : 6
材料Q	Zn	Zn, Cd 固溶体	420	266	Zn : Cd = 50 : 50
材料R	Zn	Zn, Al 固溶体	661	381	Zn : Al = 90 : 10
材料S	Zn	Zn, Ge 固溶体	938	394	Zn : Ge = 97 : 3

極板 5 及び負極板 6 がセパレーター 7 を介して複数回渦巻状に巻回されて電池ケース 1 内に収納されている。そして、上記正極板 5 からは正極リード 5 a が引き出されて封口板 2 に接続され、負極板 6 からは負極リード 6 a が引き出されて電池ケース 1 の底部に接続されている。電池ケースやリード板は、耐有機電解液性の電子伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。特に、電池ケースはステンレス鋼板、Al-Mn 合金板を加工したもの、正極リードはアルミニウム、負極リードはニッケルが最も好ましい。また、電池ケースには、軽量化を図るため各種エンジニアリングプラスチック及びこれと金属の併用したものをを用いることも可能である。8 は絶縁リングで極板群 4 の上下部にそれぞれ設けられている。そして、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC 素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池ケースの内圧上昇の対策として、電池ケースに切込を入れる方法、ガasket 亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは、独立に接続させてもよい。また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤の中あるいは電解質の中に含ませることができる。内圧を上げる化合物としては Li_2CO_3 、 LiHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 などの炭酸塩などがあげられる。キャップ、電池ケース、シート、リード板の溶接法は、公知の方法

(例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接)を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0050】負極板 6 は、得られた前記負極材料 75 重量%に対し、導電剤である炭素粉末 20 重量%と結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂 5 重量%を混合し、これら

を脱水 N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる負極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

【0051】一方、正極板 5 は、コバルト酸リチウム粉末 85 重量%に対し、導電剤の炭素粉末 10 重量%と結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂 5 重量%を混合し、これらを脱水 N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、アルミ箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

10 【0052】また、有機電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比 1:1 の混合溶媒に、 LiPF_6 を 1.5 mol/l 溶解したものを使用した。

【0053】以上のようにして、(表 2) (表 3) に示す材料 H~S を負極に用いた電池 H~S を作製した。尚、作製した円筒型電池は直径 18 mm、高さ 65 mm である。これらの電池を 100 mA の定電流で、まず 4.2 V になるまで充電した後、100 mA の定電流で 2.0 V になるまで放電する充放電サイクルを繰り返した。また充放電は 20℃ の恒温槽の中で行った。

20 【0054】尚、充放電は 400 サイクルまで繰り返しい、初期と 400 サイクル後の放電容量、そして初期放電容量に対する 400 サイクル目の放電容量の比を容量維持率として (表 2) (表 3) に示す。また充電状態の負極材料の ^7Li -NMR 測定を行い、吸蔵リチウムの核磁気共鳴シグナルを塩化リチウム基準に対して測定した。シグナルは -10~40 ppm の範囲に複数生じた。(表 2) (表 3) には、その生じたシグナルの位置と、-10~4 ppm と 10~20 ppm 範囲にそれぞれ現れたシグナルの強度比を示す。ロットばらつきにより同材料に於いてシグナル位置、強度が異なって現れた。また ^7Li -NMR の測定条件は次のとおりである。

装置: VARIAN 社製 INOVA 400、

温度: 室温、

測定核: ^7Li 、

試料回転速度: 10 kHz、

基準物質: LiCl 1M。

【0055】

40 【表 2】

電池	負極材料	充電電圧 (V)	シグナル位置 (ppm)	強度比 (-10~4ppm 出現シグナル/10~20ppm 出現シグナル) (倍)	初期容量 (mAh)	400 サイクル後の容量維持率 (%)	400 サイクル後の容量 (mAh)
電池 H	材料 H	4.0	6.13	0.5	1091	80	872
		4.05	3.13	0.7	1702	78	1327
		4.1	-4.13	1	1931	76	1467
		4.15	-5.13	8	1945	75	1458
		4.18	-10.13	13	1958	70	1370
		4.2	-12.13	15	1968	21	413
電池 I	材料 I	4.0	8.13	0.5	1059	81	857
		4.05	4.13	0.8	1677	78	1308
		4.1	-4.13	2.1	1911	75	1433
		4.15	-6.13	10	1924	73	1404
		4.18	-10.13	12	1935	70	1354
		4.2	-12.13	15	1940	24	465
電池 J	材料 J	4.0	7.13	0.5	1069	80	855
		4.05	3.13	0.65	1546	79	1221
		4.1	-4.13	1	1926	78	1502
		4.15	-5.13	10	1973	76	1499
		4.18	-10.13	12	1974	70	1381
		4.2	-12.13	15	1985	24	476
電池 K	材料 K	4.0	7.13	0.5	1069	80	855
		4.05	3.13	0.8	1578	78	1230
		4.1	-4.13	1	1918	77	1476
		4.15	-4.13	10	1932	75	1449
		4.18	-10.13	12	1944	70	1360
		4.2	-12.13	13	1969	22	433
電池 L	材料 L	4.0	8.13	0.5	1066	81	863
		4.05	4.13	0.8	1769	78	1379
		4.1	-4.13	1	1921	76	1459
		4.15	-5.13	8	1943	75	1457
		4.18	-9.13	11	1966	71	1395
		4.2	-11.13	15	1989	29	576
電池 M	材料 M	4.0	8.13	0.5	1021	80	816
		4.05	2.13	0.7	1682	79	1328
		4.1	-3.13	1	1902	78	1483
		4.15	-6.13	10	1923	76	1461
		4.18	-10.13	11	1945	70	1361
		4.2	-12.13	15	1981	23	455
電池 T	黒鉛	4.2	-	-	1510	60	906

電池	負極材料	充電電圧 (V)	シグナル位置 (ppm)	強度比 (-10~4ppm出現シグナル/10~20ppm出現シグナル) (倍)	初期容量 (mAh)	400 サイクル後の容量維持率 (%)	400 サイクル後の容量 (mAh)
電池 N	材料 N	4.0	8, 13	0.5	1039	82	851
		4.05	4, 13	0.8	1508	78	1176
		4.1	-4, 13	1	1764	77	1358
		4.15	-5, 13	9	1789	75	1341
		4.18	-10, 13	12	1809	70	1266
		4.2	-12, 13	13	1817	20	363
電池 O	材料 O	4.0	8, 13	0.3	1011	80	808
		4.05	3, 13	0.8	1510	78	1177
		4.1	-4, 13	1	1751	77	1348
		4.15	-6, 13	10	1810	75	1357
		4.18	-10, 13	11	1815	70	1270
		4.2	-12, 13	12	1828	29	530
電池 P	材料 P	4.0	8, 13	0.5	1002	80	801
		4.05	3, 13	0.8	1474	78	1149
		4.1	-4, 13	1.5	1692	77	1302
		4.15	-7, 13	10	1755	75	1316
		4.18	-10, 13	12	1799	70	1259
		4.2	-12, 13	15	1805	23	415
電池 Q	材料 Q	4.0	8, 13	0.5	1099	79	868
		4.05	4, 13	0.8	1508	78	1176
		4.1	-4, 13	1	1719	77	1323
		4.15	-5, 13	10	1755	76	1333
		4.18	-10, 13	12	1800	70	1260
		4.2	-12, 13	15	1805	30	541
電池 R	材料 R	4.0	8, 13	0.5	1092	79	862
		4.05	3, 13	0.8	1445	78	1141
		4.1	-4, 13	1.2	1754	77	1350
		4.15	-6, 13	10	1800	76	1368
		4.18	-10, 13	12	1805	71	1281
		4.2	-12, 13	14	1810	18	325
電池 S	材料 S	4.0	8, 13	0.5	1098	80	878
		4.05	4, 13	0.7	1455	78	1134
		4.1	-4, 13	1	1710	77	1316
		4.15	-8, 13	10	1745	75	1308
		4.18	-10, 13	12	1785	70	1256
		4.2	-12, 13	15	1809	24	434
電池 T	黒鉛	4.2	-	-	1510	60	906

【0057】(表2)(表3)より、材料H~Sを用いた電池H~Sにおいて、負極材料における吸蔵リチウムの示す⁷Li核磁気共鳴シグナル位置が、-10~40ppm範囲に生じ、-10~40ppm範囲に一つもシグナルが生じない場合に於いて、シグナル位置が全て4ppmより低磁場に生じる時、400サイクル後の容量維持率は高いが初期容量が黒鉛負極を用いた電池Tに比べ低く、400サイクル後の容量も電池Tより低くなる。またシグナルが5ppmより低磁場と-10ppmより高磁場に生じる時、初期容量は大きい400サイクル後の容量維持率は小さく、400サイクル後の放電容量は電池Tより小さくなる。しかしシグナルが-10~40ppm範囲に生じ、かつ-10~40ppm範囲に必ず一つシグナルをもつ場合では、初期容量が電池Tより大きく、また400サイクル後の容量維持率が70%以上ありサイクル後の容量も電池Tより大きい。

【0058】さらにイオン性の強いリチウム状態を示す

-10~4ppmの範囲に生じるシグナルの強度が、共有結合性の強いリチウム状態を示す10~20ppmに現れるシグナルに対して1~10倍の範囲の場合、400サイクル後の容量が最も大きい。

【0059】このように非水電解質、セパレータ、およびリチウムの吸蔵・放出が可能な正極と負極を備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相Bによって被覆した複合粒子で、前記固相Aはケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、前記固相Bは固相Aの構成元素であるケイ素、亜鉛のいずれかと、前記構成元素を除いて、周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物である材料を用い、前記負極材料に吸蔵されたりリチウムの核磁気共鳴シグナルが塩化リチウム基準に対して-10~40ppmの範囲に生じ、かつ-10~

4 ppm の範囲には必ずシグナルを一つ存在する場合、高容量で優れたサイクル特性を示し、さらに前記負極材料に吸蔵されたリチウムの核磁気共鳴シグナルが塩化リチウム基準に対して、 $-10 \sim 4$ ppm の範囲に生じるシグナルが、 $10 \sim 20$ ppm に現れるシグナルの $1 \sim 10$ 倍の強度である場合、より高容量で優れたサイクル特性を示す。

【0060】なお本実施例で用いた負極材料を構成する元素は、固相 A が Si の場合、2 族元素として Mg、遷移元素として Co および Ni、12 族元素として Zn、13 族元素として Al、14 族元素として Sn を用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。また固相 A が Zn の場合、2 族元素として Mg、遷移元素として Cu および V、12 族元素として Cd、13 族元素として Al、14 族元素として Ge を用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。

【0061】また負極材料構成元素の仕込み比率については、特に限定されたものではなく、相が 2 相になり、1 相（固相 A）が主にケイ素（Si）、亜鉛（Zn）を主体とした相で、もう一つ別の相（固相 B）がその周りを一部または全部を被覆するような状態になればよく、仕込み組成を特に限定するものではない。さらに、相 A は、ケイ素（Si）、亜鉛（Zn）のみからだけではなく、各元素以外の元素、例えば、O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co、P 等の元素が微量存在している場合も含まれる。相 B は表 1 に示した固溶体、金属間化合物のみからなるだけではなく、それぞれの各固溶体、金属間化合物を構成している元素やそれ以外の元素、例えば、O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co、P 等の元素が微量存在している場合も含まれる。

【0062】

【発明の効果】非水電解質、セパレータ、およびリチウムの吸蔵・放出が可能な正極と負極を備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、固相 A からなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相 B によって被覆した複合粒子で、前記固相 A はケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、前記固相 B は固相 A の構成元素であるケイ素、亜鉛のいずれかと、前記構成元素を除いて、周期表の 2 族元素、遷移元素、12 族、13 族元素、ならびに炭素を除く 14 族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物である材料を用い、前記負極材料に吸蔵されたリチウムの核磁気共鳴シグナルが塩化リチウム基準に対して、 $-10 \sim 40$ ppm の範囲に生じ、かつ $-10 \sim 4$ ppm の範囲には必ずシグナルを一つもつことを特徴とする非水電解質二次電池。さらに前記負極材料に吸蔵されたリチウムの核磁気共鳴シグナルが塩化リチウム基準に対して、 $-10 \sim 4$ ppm の範囲に生じるシグナルが、 $10 \sim 20$ ppm に現れるシグナルの $1 \sim 10$ 倍の強度であることを特徴とする非水電解質二次電池であれば、従来の炭素材料を負極材料とした非水電解質電池よりも高容量で、かつサイクル特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本実施例における円筒型電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極板
- 5a 正極リード
- 6 負極板
- 6a 負極リード
- 7 セパレータ
- 8 絶縁リング

【図1】

- 1…電池ケース
- 2…封口板
- 3…絶縁パッキング
- 4…極板群
- 5…正極板
- 5a…正極リード
- 6…負極板
- 6a…負極リード
- 7…セパレータ
- 8…絶縁リング

